

⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift

⑩ DE 196 27 850 A 1

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:

C 07 C 57/07

C 07 C 57/05

⑳ Aktenzeichen: 196 27 850.3

㉑ Anmeldetag: 10. 7. 96

㉒ Offenlegungstag: 15. 1. 98

⑦ Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦ Vertreter:

Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter,  
Geissler & Partner Patent- und Rechtsanwälte, 68165  
Mannheim

⑦ Erfinder:

Machhammer, Otto, Dr., 67281 Kirchheim, DE;  
Nestler, Gerhard, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE

⑤ Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und Methacrylsäure

⑤ Ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure umfaßt folgende Stufen:

(a) Herstellung eines gasförmigen, die Acrylsäure oder Methacrylsäure enthaltenden Reaktionsprodukts, das im wesentlichen die Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen oder Isobuten und/oder Acrolein oder Methacrolein zu Acrylsäure oder Methacrylsäure hat,

(b) Absorption des Reaktionsprodukts mit einem Lösungsmittelgemisch aus mindestens einem Lactam gelöst in mindestens einem polaren organischen Lösungsmittel, und

(c) Destillation des mit Reaktionsprodukt beladenen Lösungsmittelgemisches unter Erhalt einer Roh-Acrylsäure oder Roh-Methacrylsäure und des Lösungsmittelgemisches.

DE 196 27 850 A 1

DE 196 27 850 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und Methacrylsäure.

Acrylsäure und Methacrylsäure sind bedeutende Grundchemikalien. Aufgrund ihrer sehr reaktionsfähigen Doppelbindung sowie der Säurefunktion eignen sie sich insbesondere als Monomere zur Herstellung von Polymerisaten. Von der hergestellten Menge an Acrylsäuremonomeren wird der größere Teil vor der Polymerisation — zu z. B. Klebstoffen, Dispersionen oder Lacken — verestert. Nur der kleinere Teil der hergestellten Acrylsäuremonomeren wird direkt — zu z. B. "Superabsorbent" — polymerisiert. Während im allgemeinen bei der direkten Polymerisation der Acrylsäure Monomere hoher Reinheit benötigt werden, sind die Anforderungen an die Reinheit der Acrylsäure nicht so hoch, wenn diese verestert wird.

Es ist allgemein bekannt, daß Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C zweistufig über Acrolein hergestellt werden kann (vgl. z. B. DE-A 19 62 431, DE-A 29 43 707, DE-PS 12 05 502, EP-A 257 565, EP-A 253 409, DE-AS 22 51 364, EP-A 117 146, GB-PS 1 450 986 und EP-A 293 224). Hierbei werden oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren z. B. auf der Basis von Oxiden der Elemente Molybdän, Chrom, Vanadium oder Tellur eingesetzt.

Aus DE-PS 21 36 396 ist bekannt, die Acrylsäure aus den bei der katalytischen Oxidation von Propen bzw. Acrolein erhaltenen Reaktionsgasen durch Gegenstromabsorption mit einem Gemisch aus 75 Gew.-% Diphenylether und 25 Gew.-% Diphenyl (ein solches, im Handel erhältliches Gemisch wird als "Diphyl" bezeichnet) abzutrennen. Weiterhin ist aus DT-A 24 49 7800 das Abkühlen des heißen Reaktionsgases durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator (Quenchapparat) vor der Gegenstromabsorption bekannt. Problematisch ist hierbei sowie bei weiteren Verfahrensschritten der Anfall von Feststoffen in den Apparaten, der die Anlagenverfügbarkeit reduziert. Gemäß DE-A 43 08 087 kann dieser Feststoffanfall dadurch reduziert werden, indem man dem relativ unpolaren Lösungsmittelgemisch aus Diphenylether und Diphenyl (Diphyl) ein polares Lösungsmittel, wie Dimethylphthalat, in einer Menge von 0, 1 bis 25 Gew.-% zufügt. Nachteilig ist hierbei, daß aufgrund der relativ geringen Selektivität des eingesetzten Lösungsmittels bezüglich Essigsäure und Acrylsäure in der Absorption in den nachfolgenden Aufarbeitungsschritten ein hoher destillativer und damit teurer Trennaufwand erforderlich ist. Damit verbunden ist eine hohe thermische Belastung der Acrylsäure, was zu Produktverlusten aufgrund von Oligomer- und Polymerbildung führt.

Neben der oben beschriebenen Absorption des die Acrylsäure enthaltenden Reaktionsgemisches in ein hochsiedendes Lösungsmittelgemisch sehen andere bekannte Verfahren eine Totalkondensation von Acrylsäure und des weiterhin bei der katalytischen Oxidation entstehenden Reaktionswassers vor. Dabei entsteht eine wäßrige Acrylsäurelösung, die über Destillation mit einem azeotropen Mittel (vgl. DE-PS 34 29 391, JA 11 24 766, JA 71 18 766, JA 71 18 966-R, JA 71 18 968-R, JA-72 41 885) oder über ein Extraktionsverfahren (vgl. DE-OS 2 164 767, JS 81 40-039, JA 80 91 013) weiter aufgearbeitet werden kann. In EP-A 551 111 wird das mittels katalytischer Gasphasenoxidation hergestellte Gemisch von Acrylsäure und Nebenprodukten mit Wasser in einem Absorptionsturm in Berührung gebracht und die erhaltene wäßrige Lösung in Anwesenheit eines Lösungsmittels, das mit polaren Leichtsiedern wie Wasser oder Essigsäure ein Azeotrop bildet, destilliert. DE-PS 23 23 328 beschreibt die Abtrennung von Acrylsäure aus einer wäßrigen Acrylsäure-Veresterungsabläuge oder einer wäßrigen Acrylsäure-Lösung, wie sie bei der Acrylsäure-Herstellung durch Oxidation von Propen oder Acrolein entsteht, durch Extraktion mit einem speziellen Gemisch organischer Lösungsmittel.

Unabhängig von der Art der oben dargestellten Verfahren zur Herstellung der Acrylsäure, reicht im allgemeinen die damit erzielte Qualität nicht aus, um daraus verkaufsfähige Produkte polymerisieren zu können. Bei einer Weiterverarbeitung zu Polyacrylsäure stören insbesondere (bei der katalytischen Gasphasenoxidation entstehende) Essigsäure, Propionsäure und Aldehyde. Es ist bekannt, Aldehyde beispielsweise durch eine chemische Vorbehandlung mit AGHC (Aminoguanidinhydrogencarbonat) oder  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  (vgl. z. B. EP-A 270 999, PT-78-759-A, PT 81 876-A, US-37 25 208-5) und einem weiteren destillativen Aufarbeitungsschritt zu entfernen. Gleichzeitig erfolgt eine Abtrennung der Essigsäure. Auf diese Weise gereinigte Acrylsäure eignet sich z. B. zur Herstellung von "Superabsorbent". Im Falle der Veresterung der Acrylsäure entstehen aus der Essigsäure die entsprechenden Acetate, die destillativ abgetrennt werden müssen. Die Aldehyde führen unter den stark sauren Veresterungsbedingungen zu Verharzungsprodukten, die die Anlage verschmutzen.

Somit stören praktisch bei allen Weiterverarbeitungsverfahren von Acrylsäure die gleichen NebenkompONENTEN, nämlich Essigsäure, Propionsäure und Aldehyde. Eine Destillation von Acrylsäure ist wegen der hohen Temperaturbeanspruchung und der damit verbundenen starken Neigung der Acrylsäure zur Bildung von Dimeren, Oligomeren oder Polymerisaten problematisch. Außerdem können hierbei ähnlich siedende NebenkompONENTEN, insbesondere Propionsäure, nicht abgetrennt werden (Siedetemperatur von Acrylsäure 141,6°C, Siedetemperatur von Propionsäure 140,9°C).

In EP-A-0 071 293 ist die selektive Absorption von Carbonsäuren, z. B. (Meth)Acrylsäure, aus Ameisensäure-, Essigsäure- und Propionsäure-haltigen Strömen mit Hilfe von Lactamen, z. B. N-Methyl-2-pyrrolidon, beschrieben. BE 694 209 betrifft die Abtrennung von Acrylsäure oder Methacrylsäure aus wäßrigen, diese Säure enthaltenden Lösungen, die z. B. direkt durch Oxidation von Propen oder Isobuten nach Waschen mit Wasser erhalten werden, durch Extraktion mit Lactamen, die am N-Atom mit bestimmten,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Atome enthaltenden Kohlenwasserstoffresten substituiert sind. Diesen Lactamen, z. B. Pyrrolidonen, können Ether oder Ester zugesetzt werden. Nachteilig ist, daß eine destillative Abtrennung der (Meth)Acrylsäure von den Pyrrolidonen technisch nur schlecht möglich ist, wie auch nachstehend in den Beispielen gezeigt wird.

Somit bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure zu schaffen, bei dem die oben genannten störenden NebenkompONENTEN, insbesondere Essigsäure und Propionsäure, bei möglichst geringem Trennaufwand entfernt werden, und das

technisch einfacher, produktschonender und wirtschaftlicher Roh-Acrylsäure oder Roh-Methacrylsäure liefert.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein Lösungsmittelgemisch aus einem Lactam mit einem polaren organischen Lösungsmittel eine wesentlich bessere Selektivität gegenüber Alkansäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, und Alkensäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, bei der Absorption aufweist als die bisher verwendeten Lösungsmittelgemische. Wegen der niedrigeren Siedetemperatur des neuen Lösungsmittelgemisches wird zudem bei der Destillation die Acrylsäure oder Methacrylsäure thermisch weniger belastet.

Somit betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, das folgende Stufen umfaßt:

- (a) Herstellung eines gasförmigen, die Acrylsäure oder Methacrylsäure enthaltenden Reaktionsprodukts, das im wesentlichen die Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen oder Isobuten und/oder Acrolein oder Methacrolein zu Acrylsäure oder Methacrylsäure hat,
- (b) Absorption des Reaktionsprodukts mit einem Lösungsmittelgemisch aus mindestens einem Lactam gelöst in mindestens einem polaren organischen Lösungsmittel, und
- (c) Destillation des mit Reaktionsprodukt beladenen Lösungsmittelgemisches unter Erhalt einer Roh-Acrylsäure oder Roh-Methacrylsäure und des Lösungsmittelgemisches.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den zugehörigen Unteransprüchen definiert. Weitere bevorzugte Merkmale der Erfindung sind in der Beschreibung und den Figuren gezeigt.

Bei den Figuren zeigen:  
Fig. 1 Verfahrensschema zur Herstellung von Acrylsäure gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung;

Fig. 2 graphische Darstellung der Acrylsäure-Abtrennrates gegen die Destillatfraktion für verschiedene Lösungsmittelgemische gemäß den Beispielen 3 bis 8.

#### Stufe (a)

In Stufe (a) wird ein gasförmiges Produktgemisch hergestellt, das im wesentlichen die Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen oder Isobuten und/oder Acrolein oder Methacrolein zu Acrylsäure oder Methacrylsäure hat. Die katalytische Gasphasenreaktion von Propen oder Isobuten und/oder Acrolein oder Methacrolein kann mit molekularem Sauerstoff zu Acrylsäure oder Methacrylsäure nach bekannten Verfahren, insbesondere wie sie in den oben genannten Druckschriften beschrieben sind, erfolgen. Zweckmäßigerweise wird hierbei bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C gearbeitet. Vorzugsweise werden als heterogene Katalysatoren oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren auf der Basis der Oxide von Molybdän, Chrom, Vanadium und/oder Tellur eingesetzt. Außerdem besteht die Möglichkeit, Methacrylsäure zweistufig herzustellen durch (1) Kondensation von Propionaldehyd mit Formaldehyd (in Gegenwart eines sekundären Amins als Katalysator) zu Methacrolein und (2) anschließende Oxidation des Methacroleins zu Methacrylsäure.

Wenn im folgenden der Begriff "Acrylsäure" bei den Stufen (a) bis (c) und den Figuren verwendet wird, so bezieht sich dieser entsprechend auch auf Methacrylsäure, sofern nichts weiteres oder anderes angegeben ist.

Die Umsetzung von Propen zu Acrylsäure ist stark exotherm. Das Reaktionsgas, das neben den Edukten und Produkten vorteilhafterweise ein Verdünnungsgas, z. B. Kreisgas (siehe unten), Luftstickstoff und/oder Wasserdampf enthält, kann daher nur einen kleinen Teil der Reaktionswärme aufnehmen. Obwohl die Art der verwendeten Reaktoren an sich keiner Beschränkung unterliegt, werden meist Rohrbündelwärmetauscher verwendet, die mit dem Oxidationskatalysator gefüllt sind, da bei diesen der überwiegende Teil der bei der Reaktion freiwerdenden Wärme durch Konvektion und Strahlung an die gekühlten Rohrwände abgeführt werden kann.

Bei der katalytischen Gasphasenoxidation wird nicht reine Acrylsäure, sondern ein gasförmiges Gemisch erhalten, das neben der Acrylsäure als NebenkompONENTEN im wesentlichen nicht umgesetztes Acrolein und/oder Propen, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd, weitere Aldehyde und Maleinsäureanhydrid enthalten kann. Üblicherweise enthält das Reaktionsproduktgemisch, jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch, von 0,05 bis 1 Gew.-% Propen und 0,05 bis 1 Gew.-% Acrolein, 0,01 bis 2 Gew.-% Propan, 1 bis 20 Gew.-% Wasserdampf, 0,05 bis 15 Gew.-% Kohlenoxide, 10 bis 90 Gew.-% Stickstoff, 0,05 bis 5 Gew.-% Sauerstoff, 0,05 bis 2 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 2 Gew.-% Propionsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 0,05 bis 2 Gew.-% Aldehyde sowie 0,01 bis 0,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid. Bei Methacrylsäure enthält das Reaktionsproduktgemisch entsprechend die gleichen NebenkompONENTEN in gleichen Mengen, jedoch Isobuten statt Propen und Methacrolein statt Acrolein.

#### Stufe (b)

In Stufe (b) wird die Acrylsäure und ein Teil der NebenkompONENTEN aus dem Reaktionsgas (Reaktionsprodukt) durch Absorption mit einem Lösungsmittelgemisch abgetrennt. Erfindungsgemäß eignen sich als Lösungsmittelgemische hochsiedende Lösungsmittelgemische aus mindestens einem Lactam, das in mindestens einem polaren organischen Lösungsmittel gelöst ist. Die eingesetzten Lactame weisen vorteilhafterweise einen Siedepunkt von maximal 280°C und vorzugsweise eine Ringgröße von 5 bis 7 Atomen auf. Dabei handelt es sich insbesondere um am Stickstoff alkylsubstituierte Pyrrolidone und Piperidone, wobei die Alkylgruppe vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome enthält, z. B. N-Methylpyrrolidon oder N-Ethylpyrrolidon. Am meisten bevorzugt ist N-Methylpyrrolidon. Zweckmäßigerweise liegt unter den Prozeßbedingungen nach der Absorption nur eine

flüssige Phase vor. Als polare organische Lösungsmittel eignen sich alle polaren organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt bis maximal 280°C. Zweckmäßigerweise werden diese aus Carbonsäuren, vorzugsweise C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Carbonsäuren, C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkoholen, C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Aldehyden, C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Ketonen und deren Gemischen ausgewählt, wobei die genannten Verbindungen auch substituiert sein können, insbesondere mit C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkylsubstituenten. Am meisten bevorzugt als polares organisches Lösungsmittel ist Ethylhexansäure. Zweckmäßigerweise wird deshalb als Lösungsmittelgemisch ein Gemisch von Ethylhexansäure mit N-Methylpyrrolidon verwendet. Vorteilhafterweise enthält das Lösungsmittelgemisch 3 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, Lactam und 10 bis 97 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 95 Gew.-%, insbesondere 85 bis 95 Gew.-%, polares organisches Lösungsmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt das Verhältnis der beiden Massenströme von (zu trennendem, die Säure enthaltendem) Reaktionsgas zu Lösungsmittelgemisch 0,1 : 1 bis 10 : 1, insbesondere 1 : 1 bis 5 : 1.

Vorliegend bezeichnen die Begriffe Hoch- oder Schwersieder, Mittelsieder und Leichtsieder sowie entsprechend adjektivisch gebrauchte Begriffe Verbindungen, die einen höheren Siedepunkt als die Acrylsäure besitzen (Hochsieder) bzw. solche, die in etwa den gleichen Siedepunkt wie Acrylsäure besitzen (Mittelsieder) bzw. solche, die einen niedrigeren Siedepunkt als Acrylsäure besitzen (Leichtsieder).

Vorteilhafterweise wird das aus Stufe (a) erhaltene heiße Reaktionsgas durch Teilverdampfen des Lösungsmittelgemisches in einem geeigneten Apparat, z. B. einem Direktkondensator oder Quenchapparat, vor der Absorption abgekühlt. Hierfür eignen sich u. a. Venturiwäscher, Blasensäulen oder Sprühkondensatoren. Dabei kondensieren die schwersiedenden Nebenkomponenten des Reaktionsgases aus Stufe (a) in das nicht verdampfte Lösungsmittelgemisch. Außerdem ist die Teilverdampfung des Lösungsmittelgemisches ein Reinigungsschritt für das Lösungsmittelgemisch. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Teilstrom des nicht verdampften Lösungsmittelgemisches, vorzugsweise 1 bis 10% des der Absorptionskolonne zugeführten Massenstromes, abgezogen und einer Lösungsmittelreinigung unterworfen. Hierbei wird das Lösungsmittelgemisch überdestilliert und zurück bleiben die schwersiedenden Nebenkomponenten, die – bei Bedarf weiter eingedickt – entsorgt, z. B. verbrannt, werden können. Diese Lösungsmitteldestillation dient der Vermeidung einer zu hohen Konzentration an Schwersieder im Lösungsmittelstrom.

Die Absorption erfolgt in einer Gegenstromabsorptionskolonne, die vorzugsweise mit Ventil- oder Dualflowböden oder mit Füllkörperschüttungen oder mit geordneten oder ungeordneten Packungen bestückt ist, und die von oben mit (nicht verdampftem) Lösungsmittelgemisch beaufschlagt wird. Das gasförmige Reaktionsprodukt und gegebenenfalls verdampftes Lösungsmittelgemisch werden von unten in die Kolonne eingeleitet und anschließend auf Absorptionstemperatur abgekühlt. Die Abkühlung erfolgt vorteilhafterweise durch Kühlkreise, d. h. erwärmtes Lösungsmittelgemisch wird aus der Kolonne abgezogen, in Wärmetauschern abgekühlt und wieder an einer Stelle oberhalb der Abzugsstelle der Kolonne zugeführt. In diese Lösungsmittelkühlkreise kondensieren neben der Acrylsäure leicht, schwer- und mittelsiedende Nebenkomponenten sowie verdampftes Lösungsmittelgemisch. Sobald der Reaktionsgasstrom auf die Absorptionstemperatur abgekühlt ist, erfolgt die eigentliche Absorption. Dabei wird der im Reaktionsgas verbliebene Rest der Acrylsäure absorbiert sowie ein Teil der leichtsiedenden Nebenkomponenten.

Das verbleibende, nicht absorbierte Reaktionsgas von Stufe (a) wird weiter abgekühlt, um den kondensierbaren Teil der leichtsiedenden Nebenkomponenten davon, insbesondere Wasser, Formaldehyd und Essigsäure, durch Kondensation abzutrennen. Dieses Kondensat wird im folgenden Sauerwasser genannt. Der verbleibende Gasstrom, im folgenden Kreisgas genannt, besteht überwiegend aus Stickstoff, Kohlenoxiden und nicht umgesetzten Edukten. Vorzugsweise wird dieser teilweise wieder als Verdünnungsgas den Reaktionsstufen zugeführt.

Aus dem Sumpf der in Stufe (b) eingesetzten Kolonne wird ein mit Acrylsäure, schwer- und mittelsiedenden Nebenkomponenten sowie einem geringen Anteil an leichtsiedenden Nebenkomponenten beladener Lösungsmittelstrom abgezogen und der Destillation in Stufe (c) unterzogen.

#### Stufe (c)

In Verfahrensstufe (c) wird die Acrylsäure zusammen mit den mittelsiedenden Komponenten sowie dem letzten Rest an leichtsiedenden Nebenkomponenten vom Lösungsmittelgemisch abgetrennt. Diese Trennung erfolgt mittels Destillation, wobei grundsätzlich jede Destillationskolonne verwendet werden kann. Vorzugsweise wird eine Kolonne mit Siebböden, z. B. Dual-Flow-Böden oder Querstromsiebböden aus Metall verwendet. Im Auftriebsteil der Kolonne wird die Acrylsäure vom Lösungsmittelgemisch und den mittelsiedenden Nebenkomponenten, wie Maleinsäureanhydrid, frei destilliert. Die Destillation wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 120 bis 200°C, insbesondere zwischen 140 bis 170°C, bei einem Kopfdruck von 20 bis 600 mbar, insbesondere 50 bis 200 mbar, durchgeführt. Um den Leichtsiederanteil in der Acrylsäure zu reduzieren, wird vorteilhafterweise der Auftriebsteil der Kolonne verlängert und die Acrylsäure als Seitenabzug aus der Kolonne abgezogen. Diese Acrylsäure wird im folgenden, unabhängig von ihrer Reinheit, Roh-Acrylsäure genannt.

Am Kopf der Kolonne wird dann nach einer Partialkondensation ein an Leichtsiedern reicher Strom abgezogen. Da dieser Strom aber noch etwas Acrylsäure enthält, wird er vorteilhafterweise nicht verworfen, sondern der Absorptionsstufe (b) rückgeführt.

Aus dem Sumpf der Kolonne wird das an Leichtsiedern freie und nahezu an Acrylsäure freie Lösungsmittelgemisch abgezogen und der Absorptionsstufe (b) rückgeführt.

Die in Stufe (c) erhaltene Roh-Acrylsäure enthält 98 bis 99,8 Gew.-% Acrylsäure und 0,2 bis 2 Gew.-% Verunreinigungen, wie z. B. Essigsäure, Aldehyde und Maleinsäureanhydrid. Diese Acrylsäure kann, bereits zur Veresterung verwendet werden oder weiter aufgereinigt werden, z. B. durch Kristallisation.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den Vorteil, daß aufgrund der sehr guten Selektivität des in Stufe (b) verwendeten Lösungsmittelgemisches bezüglich Alkansäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, und den Alkansäu-

ren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, bereits im Absorptionsschritt eine sehr gute Trennung von Acrylsäure und den Nebenkomponenten, insbesondere Essigsäure, Propionsäure, erfolgen kann. Außerdem wird wegen der niedrigeren Siedetemperatur des erfindungsgemäß verwendeten Lösungsmittelgemisches (z. B. Siedepunkt von N-Methylpyrrolidon 204°C, Ethylhexansäure 228°C gegenüber Diphy 240°C, Dimethylphthalat 282°C) die Acrylsäure in der Destillationskolonne wesentlich weniger thermisch belastet. Damit werden die negativen Folgen einer hohen thermischen Belastung, nämlich die Bildung von Dimeren, Oligomeren oder Polymerisaten, stark reduziert. Daneben ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine absorptive Trennung mit anschließender destillativer Trennung von Propionsäure und Acrylsäure.

Fig. 1 zeigt ein Verfahrensschema zur Herstellung von Acrylsäure gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung.

Gemäß Fig. 1 wird nach der Verdichtung des Kreisgases, das im wesentlichen aus Stickstoff, Kohlenoxiden und nicht umgesetzten Edukten besteht, dieses zusammen mit Propen und Luft dem Synthesereaktor zugeführt, in dem die heterogen katalysierte zweistufige Oxidation zu Acrylsäure stattfindet.

Das entstehende heiße, die Acrylsäure enthaltende, gasförmige Reaktionsprodukt wird durch Teilverdampfen des Lösungsmittelgemisches aus Lactam mit organischem polaren Lösungsmittel in einem Direktkondensator K9 vor der Absorption abgekühlt. Hierbei kondensieren die schwersiedenden Nebenkomponenten des Reaktionsproduktes in das nichtverdampfte Lösungsmittelgemisch. Ein Teilstrom aus dem Direktkondensator K9 wird einer Lösungsmitteldestillation unterzogen, wobei das Lösungsmittelgemisch überdestilliert wird und die schwersiedenden Nebenkomponenten zurückbleiben. Letztere können weiter eingedickt und entsorgt, z. B. verbrannt, werden.

Die Kolonne K10 wird von oben mit (nichtverdampftem) Lösungsmittelgemisch beaufschlagt, während das verdampfte Lösungsmittelgemisch und das gasförmige Reaktionsprodukt von unten in die Kolonne K10 eingeleitet und anschließend auf Absorptionstemperatur abgekühlt werden. Die Abkühlung erfolgt durch Kühlkreise (nicht gezeigt). In diese Kühlkreise kondensieren sowohl das verdampfte Lösungsmittelgemisch als auch die Acrylsäure sowie alle schwer- und mittelsiedenden Nebenkomponenten. Nachdem der gesamte Reaktionsgasstrom auf die Absorptionstemperatur abgekühlt ist, erfolgt die eigentliche Absorption. Dabei wird der im Reaktionsgas verbleibende Rest der Acrylsäure absorbiert sowie ein Teil der leichtsiedenden Nebenkomponenten. Anschließend wird das nicht absorbierte, verbleibende Reaktionsgas weiter abgekühlt, um den kondensierbaren Teil der leichtsiedenden Nebenkomponenten aus dem Gasstrom abzutrennen, in Fig. 1 gezeigt als Sauerwasser-Quench. Der verbliebene Gasstrom, das Kreisgas, kann nun teilweise wieder als Verdünnungsgas den Reaktionsstufen wie in Fig. 1 gezeigt, zugeführt werden.

Aus dem Sumpf der Kolonne K10 wird das mit Acrylsäure und Nebenkomponenten beladene Lösungsmittelgemisch abgezogen und der Destillationskolonne K30, bei der es sich vorzugsweise um eine Siebbodenkolonne handelt, zugeführt. In den Sumpf der Kolonne K30 kondensiert das schwersiedende Lösungsmittelgemisch und die mittelsiedenden Nebenkomponenten, z. B. Maleinsäureanhydrid. Da die am Kopf der Kolonne K30 abgezogene Acrylsäure noch nennenswerte Mengen an leichtsiedenden Nebenkomponenten enthält, reduziert man diesen Lichtsiederanteil zweckmäßigerweise dadurch, daß man den Auftriebsteil der Kolonne K30 weiter verlängert und die Acrylsäure als Seitenabzug aus der Kolonne abzieht. Diese Acrylsäure wird Roh-Acrylsäure genannt.

Der am Kopf der Destillationskolonne K30 abgezogene Leichtsieder-reiche Strom wird, da er noch Acrylsäure enthält, zweckmäßigerweise wieder in die Absorptionskolonne K10 zurückgeführt.

Zusammengefaßt bietet das erfindungsgemäße Verfahren somit folgende Vorteile:

- geringerer technischer Aufwand, da keine zusätzliche Abtrennung der Leichtsieder in einer Desorptionskolonne (K20, in Fig. 1 gestrichelt gezeichnet) notwendig ist. Damit entfällt auch eine Kreisgaswäsche (K19, in Fig. 1 gestrichelt gezeichnet). Außerdem ist eine Sauerwasserextraktion nicht mehr notwendig (in Fig. 1 gestrichelt gezeichnet);
- geringere thermische Produktbelastung wegen der niedrigeren Siedetemperatur des Lösungsmittelgemisches. Damit verbunden ist eine höhere Anlagenverfügbarkeit und eine geringere Neigung zur Oligomeren- und Polymerenbildung (geringere Produktverluste);
- höhere Produktqualität, da eine Trennung von Propionsäure und Acrylsäure möglich ist.

Daneben betrifft die Erfindung die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus mindestens einem Lactam gelöst in mindestens einem polaren organischen Lösungsmittel als Lösungsmittel bei der Absorption von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure aus einem Produktgemisch, das im wesentlichen die Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen oder Isobuten und/oder Acrolein oder Methacrolein zu Acrylsäure oder Methacrylsäure besitzt.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele, die bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung darstellen, näher erläutert.

#### Absorptionsversuche

750 g/h Synthesegas mit einem Acrylsäure-Gehalt von 4,8 Vol.-%, einem Essigsäure-Gehalt von 0,2 Vol% und einem H<sub>2</sub>O-Gehalt von 7,6 Vol.-% wurden mit einer Temperatur von 130°C in eine Kolonne mit 20 Glockenböden eingespeist. Am Kopf der Kolonne wurde das Gasgemisch abgezogen und mit 15°C kaltem Kondensat gequenchet. Dabei fielen die kondensierbaren Komponenten — vorwiegend H<sub>2</sub>O und Essigsäure — als Sauerwasser an. Am Kopf der Kolonne wurden 500 g/h des jeweiligen, in Beispiel 1 und 2 angegebenen Lösungsmittelgemisches (LM) zugefahren. Das mit vorwiegend Acrylsäure beladene LM wurde am Sumpf als Sumpfablauf

abgezogen. Die Temperaturen im Sumpf, im Kolonnenabschnitt Boden 1 bis 5, im Kolonnenabschnitt Boden 6 bis 15 und im Kolonnenabschnitt Boden 16 bis 20 wurden unabhängig voneinander gezielt eingestellt.

#### Beispiel 1 (Vergleich)

5

Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus 80 Gew.-% Diphyl (DIP) und 20 Gew.-% Dimethylphthalat (DMP) eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 unten für verschiedene Temperaturen in der Absorptionskolonne gezeigt. Demgemäß fällt im günstigsten Fall am Kopf der Absorptionskolonne ein Sauerwasser mit 1,14 Gew.-% Essigsäure (ES) und 0,10 Gew.-% Acrylsäure (ACS) an. Das die Selektivität charakterisierende Massenverhältnis ES zu ACS beträgt somit bestenfalls 11,4. Im Lösungsmittelgemisch, das nach der Absorption aus dem Sumpf der Kolonne abgezogen wird, sind in diesem Fall neben ACS noch 0,253 Gew.-% ES und 0,10 Gew.-% Wasser gelöst.

10

#### Beispiel 2

15

Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus verschiedenen Anteilen an Ethylhexansäure (EHS) und N-Methylpyrrolidon (NMP) gemäß Tabelle 1 (75 Gew.-% EHS und 25 Gew.-% NMP, 80 Gew.-% EHS und 20 Gew.-% NMP, 85 Gew.-% EHS und 15 Gew.-% NMP, 90 Gew.-% EHS und 10 Gew.-% NMP, 95 Gew.-% EHS und 5 Gew.-% NMP, sowie 100 Gew.-% EHS) bei verschiedenen Temperaturen in der Absorptionskolonne eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 unten gezeigt. Demgemäß fällt im günstigsten Fall am Kopf der Absorptionskolonne ein Sauerwasser mit 2,82 Gew.-% ES und nur 0,056 Gew.-% ACS an. Das die Selektivität charakterisierende Massenverhältnis ES zu ACS beträgt in diesem Fall 50,35. Dieser Wert bedeutet eine mehr als vierfach höhere Selektivität als in Vergleichsbeispiel 1. Im Lösungsmittelgemisch, das in diesem Fall nach der Absorption aus dem Sumpf der Kolonne abgezogen wird, sind neben ACS nur noch 0,094 Gew.-% ES und 0,060 Gew.-% Wasser

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1 Ergebnisse aus Absorptionsversuchen

Lösungsmittelgemisch		Temperaturen in der Absorptionskolonne				Bauwasser			Sumpfablauf	
EH8 (Gew%)	NMP (Gew%)	Bumpf	Boden 1 + 5	Boden 6 + 15	Boden 16 + 20	ES (Gew%)	ACS (Gew%)	Verhältniss	H2O (Gew%)	ES (Gew%)
75%	25%	120 °C	110 °C	95 °C	70 °C	2,57%	0,70%	3,67	0,096%	0,122%
75%	25%	120 °C	110 °C	90 °C	70 °C	3,57%	0,22%	16,23	0,252%	0,130%
75%	25%	120 °C	110 °C	85 °C	70 °C	4,48%	0,13%	34,48	0,110%	0,120%
75%	25%	120 °C	110 °C	80 °C	70 °C	2,39%	0,11%	21,73	0,122%	0,181%
80%	20%	120 °C	110 °C	95 °C	70 °C	3,00%	0,53%	5,83	0,118%	0,149%
80%	20%	120 °C	110 °C	90 °C	70 °C	3,31%	0,44%	7,52	0,076%	0,123%
80%	20%	120 °C	110 °C	85 °C	70 °C	2,38%	0,13%	18,38	0,054%	0,113%
80%	20%	120 °C	110 °C	80 °C	70 °C	1,82%	0,13%	12,48	0,074%	0,146%
85%	15%	120 °C	110 °C	95 °C	70 °C	4,66%	1,84%	2,84	0,095%	0,138%
85%	15%	120 °C	110 °C	90 °C	70 °C	3,82%	0,89%	4,29	0,105%	0,092%
85%	15%	120 °C	110 °C	85 °C	70 °C	3,63%	0,35%	10,08	0,060%	0,108%
85%	15%	120 °C	110 °C	80 °C	70 °C	4,36%	0,10%	44,04	0,078%	0,151%
90%	10%	120 °C	110 °C	90 °C	70 °C	2,47%	1,09%	2,27	0,117%	0,097%
90%	10%	120 °C	110 °C	85 °C	70 °C	2,70%	0,45%	5,00	0,041%	0,079%
90%	10%	120 °C	110 °C	80 °C	70 °C	3,28%	0,10%	31,35	0,082%	0,089%
90%	10%	120 °C	110 °C	75 °C	70 °C	2,82%	0,08%	50,36	0,080%	0,094%
95%	5%	120 °C	110 °C	85 °C	70 °C	5,64%	0,87%	6,48	0,076%	0,087%
95%	5%	120 °C	110 °C	80 °C	70 °C	4,00%	0,67%	7,18	0,085%	0,080%
95%	5%	120 °C	110 °C	75 °C	70 °C	3,67%	0,39%	9,15	0,037%	0,087%
95%	5%	120 °C	110 °C	70 °C	70 °C	2,71%	0,13%	21,17	0,048%	0,178%
100%	0%	120 °C	110 °C	80 °C	70 °C	5,11%	1,09%	4,89	0,080%	0,089%
100%	0%	120 °C	110 °C	75 °C	70 °C	4,83%	0,50%	9,82	0,087%	0,083%
100%	0%	120 °C	110 °C	70 °C	85 °C	4,77%	0,32%	14,91	0,051%	0,092%
100%	0%	120 °C	110 °C	70 °C	60 °C	3,31%	0,23%	14,39	0,078%	0,088%
Diphenyl	DMP									
80%	20%	105 °C	70 °C	65 °C	45 °C	3,90%	1,03%	3,79	0,047%	0,140%
80%	20%	105 °C	70 °C	60 °C	46 °C	2,85%	0,46%	6,41	0,082%	0,130%
80%	20%	105 °C	70 °C	60 °C	40 °C	1,14%	0,10%	11,40	0,100%	0,253%
80%	20%	120 °C	110 °C	95 °C	70 °C	2,01%	61,80%	0,03	0,034%	0,000%
80%	20%	120 °C	110 °C	90 °C	70 °C	2,85%	49,10%	0,06	0,041%	0,000%
80%	20%	120 °C	110 °C	75 °C	70 °C	3,48%	28,10%	0,12	0,086%	0,012%
80%	20%	120 °C	110 °C	85 °C	70 °C	3,68%	14,80%	0,25	0,118%	0,020%
80%	20%	120 °C	110 °C	85 °C	65 °C	3,87%	12,80%	0,30	0,105%	0,020%

## Destillationsversuche

In einem Sumpf wurden 3000 bzw. 3600 g der jeweiligen LM, die mit 9,6 Gew.-% bis 20 Gew.-% Acrylsäure beladen waren, vorgelegt. Auf dem Sumpf war eine Kolonne mit 5 Glockenböden aufgesetzt (Jansenaufsatz). Am Kopf der Kolonne wurde ein Druck von 150 mbar eingestellt. Die vorgelegte Lösung wurde anschließend bei Temperaturen zwischen 60 °C und 135 °C eingedampft. Die Kolonne wurde mit einem Rücklaufverhältnis von 5 betrieben, d. h. fünf Teile des kondensierten Brüdens wurden zum obersten Boden zurückgefahren und ein Teil wurde als Destillat abgezogen. Das anfallende Destillat wurde hintereinander in vier Probenflaschen abgelassen. Der Inhalt jeder Probenflasche stellte eine Destillatfraktion dar. Die in den folgenden Beispielen 3 bis 8 beschriebenen Versuchsergebnisse sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

## Beispiel 3 (Vergleich)

In der oben beschriebenen Destillationsapparatur wurden 3000 g einer Lösung aus 388 g Acrylsäure und 2612 g eines Lösungsmittelgemisches aus 20 Gew.-% DMP und 80 Gew.-% DIP vorgelegt. Bei einem Kopfdruck von 150 mbar wurden wieder 4 Fraktionen abdestilliert. Dabei wurde die Sumpftemperatur von 85 °C auf 115 °C angehoben. In Summe fielen 389 g Destillat mit insgesamt 384 g Acrylsäure an. Das entspricht einer Acrylsäure-Abtrennrate von  $384 \text{ g} / 388 \text{ g} = 99\%$ .

## Beispiel 4 (Vergleich)

In der oben beschriebenen Destillationsapparatur wurden 3000 g einer Lösung aus 245 g Acrylsäure und 2755 g reinem NMP vorgelegt. Bei einem Kopfdruck von 150 mbar wurden 4 Fraktionen abdestilliert. Dabei wurde die Sumpftemperatur von 60°C auf 135°C angehoben. In Summe fielen 165 g Destillat mit insgesamt nur 0,7 g Acrylsäure an. D.h. von den eingesetzten 288 g Acrylsäure konnten unter den Versuchsbedingungen nur 0,7 g abdestilliert werden. Das entspricht einer Acrylsäure-Abtrennrate von  $0,7 \text{ g}/245 \text{ g} = 0,3\%$ .

## Beispiel 5 (Vergleich)

In der oben beschriebenen Destillationsapparatur wurden 3600 g einer Lösung aus 518 g Acrylsäure und 3082 g eines Lösungsmittelgemisches aus 50 Gew.-% NMP und 50 Gew.-% DMP vorgelegt. Bei einem Kopfdruck von 150 mbar wurden wieder 4 Fraktionen abdestilliert. Dabei wurde die Sumpftemperatur von 65°C auf 115°C angehoben. In Summe fielen 144 g Destillat mit insgesamt 138 g Acrylsäure an. Das entspricht einer Acrylsäure-Abtrennrate von  $138 \text{ g}/518 \text{ g} = 27\%$ .

## Beispiel 6 (Vergleich)

In der oben beschriebenen Destillationsapparatur wurden 3600 g einer Lösung aus 582 g Acrylsäure und 3018 g eines Lösungsmittelgemisches aus 50 Gew.-% NMP und 50 Gew.-% DIP vorgelegt. Bei einem Kopfdruck von 150 mbar wurden wieder 4 Fraktionen abdestilliert. Dabei wurde die Sumpftemperatur von 75°C auf 115°C angehoben. In Summe fielen 233 g Destillat mit insgesamt 218 g Acrylsäure an. Das entspricht einer Acrylsäure-Abtrennrate von  $218 \text{ g}/582 \text{ g} = 37\%$ .

## Beispiel 7

In der oben beschriebenen Destillationsapparatur wurden 3000 g einer Lösung aus 384 g Acrylsäure und 2616 g eines Lösungsmittelgemisches aus 50 Gew.-% NMP und 50 Gew.-% EHS vorgelegt. Bei einem Kopfdruck von 150 mbar wurden wieder 4 Fraktionen abdestilliert. Dabei wurde die Sumpftemperatur von 65°C auf 115°C angehoben. In Summe fielen 296 g Destillat mit insgesamt 281 g Acrylsäure an. Das entspricht einer Acrylsäure-Abtrennrate von  $281 \text{ g}/384 \text{ g} = 73\%$ .

## Beispiel 8

In der oben beschriebenen Destillationsapparatur wurden 3000 g einer Lösung aus 405 g Acrylsäure und 2595 g eines Lösungsmittelgemisches aus 20 Gew.-% NMP und 80 Gew.-% EHS vorgelegt. Bei einem Kopfdruck von 150 mbar wurden wieder 4 Fraktionen abdestilliert. Dabei wurde die Sumpftemperatur von 85°C auf 115°C angehoben. In Summe fielen 401 g Destillat mit insgesamt 387 g Acrylsäure an. Das entspricht einer Acrylsäure-Abtrennrate von  $387 \text{ g}/405 \text{ g} = 96\%$ .

Aus den Beispielen ist ersichtlich, daß die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus Lactam und polarem organischem Lösungsmittel gemäß der Erfindung sowohl zu einer hohen Selektivität für die Absorption von ACS aus dem ACS-haltigen Synthesegas als auch zu einer sehr guten Abtrennung von Acrylsäure aus dem beladenen Lösungsmittel bei der Destillation führt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure, wobei das Verfahren folgende Stufen umfaßt:

(a) Herstellung eines gasförmigen, die Acrylsäure oder Methacrylsäure enthaltenden Reaktionsprodukts, das im wesentlichen die Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen oder Isobuten und/oder Acrolein oder Methacrolein zu Acrylsäure oder Methacrylsäure hat,

(b) Absorption des Reaktionsprodukts mit einem Lösungsmittelgemisch aus mindestens einem Lactam gelöst in mindestens einem polaren organischen Lösungsmittel, und

(c) Destillation des mit Reaktionsprodukt beladenen Lösungsmittelgemisches unter Erhalt einer Roh-Acrylsäure oder Roh-Methacrylsäure und des Lösungsmittelgemisches.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lactam aus Pyrrolidonen und Pyridonen mit einem Siedepunkt von maximal 280°C ausgewählt wird, die vorzugsweise eine Ringgröße von 5 bis 7 Atomen aufweisen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Lactam ein am Stickstoff alkylsubstituiertes Pyrrolidon oder Piperidon, vorzugsweise mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere N-Methylpyrrolidon, eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als polares organisches Lösungsmittel eine Carbonsäure mit einem Siedepunkt von maximal 280°C, vorzugsweise Ethylhexansäure, eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittelgemisch in Stufe (b) 3 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, Lactam und 10 bis 97 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 95 Gew.-%, polares organisches Lösungsmittel, bezogen auf 100 Gew.-% Lösungsmit-



telgemisch, enthält

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (b) das Reaktionsprodukt vor der Absorption durch Teilverdampfen des in Stufe (b) verwendeten Lösungsmittelgemisches abgekühlt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorption in Stufe (b) als Gegenstromabsorption durchgeführt wird. 5

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillation in Stufe (c) bei einer Temperatur von 120 bis 200°C, insbesondere von 140 bis 170°C, durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Acrylsäure oder Methacrylsäure in Stufe (c) als Seitenabzug aus der Destillationskolonne abzieht. 10

10. Verwendung von einem Lösungsmittelgemisch aus mindestens einem Lactam gelöst in mindestens einem polaren organischen Lösungsmittel, als Lösungsmittel bei der Absorption von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure aus einem Produktgemisch, das im wesentlichen die Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen oder Isobuten und/oder Acrolein oder Methacrolein zu Acrylsäure oder Methacrylsäure hat. 15

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel wie in einem der Ansprüche 2 bis 4 definiert ist.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

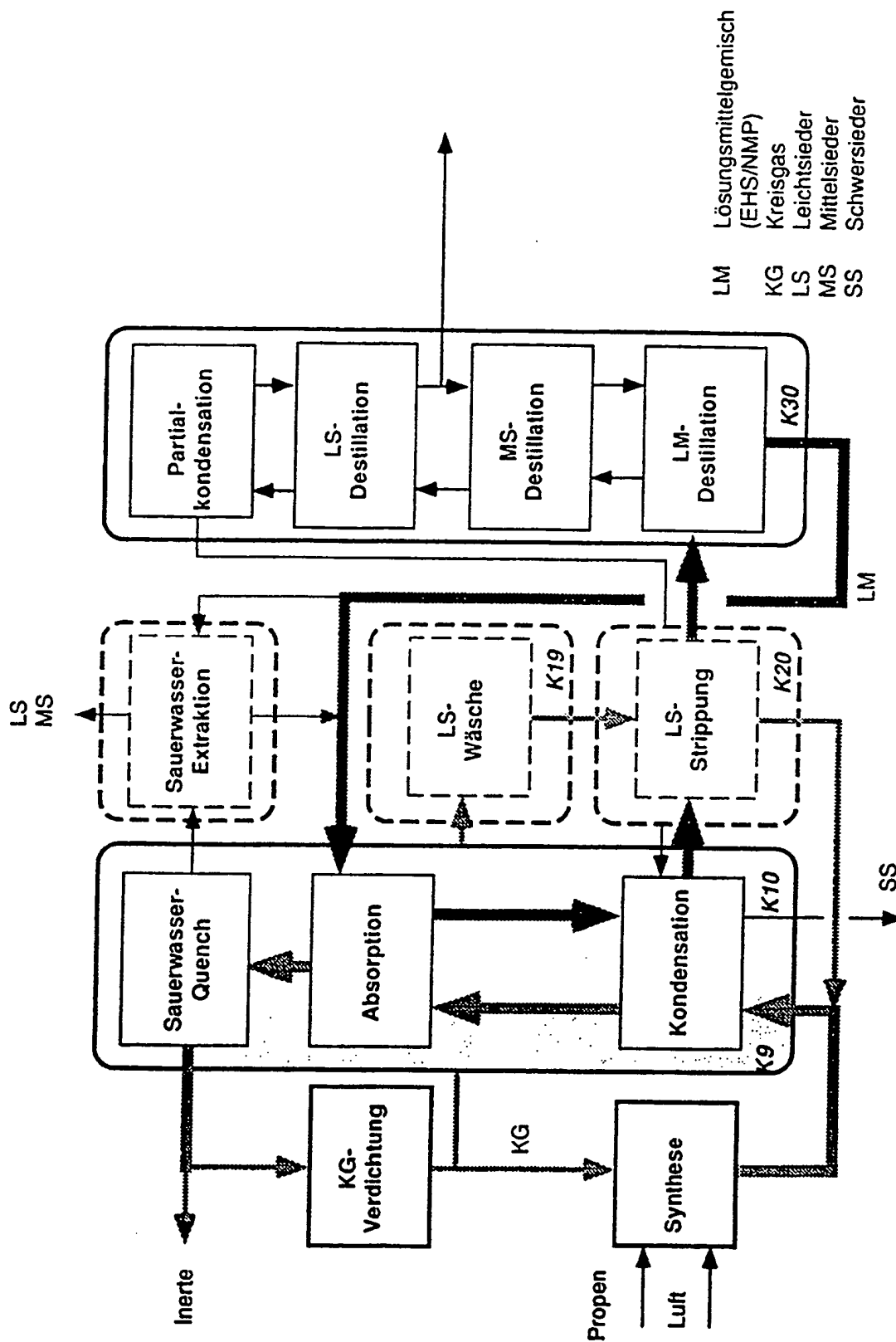
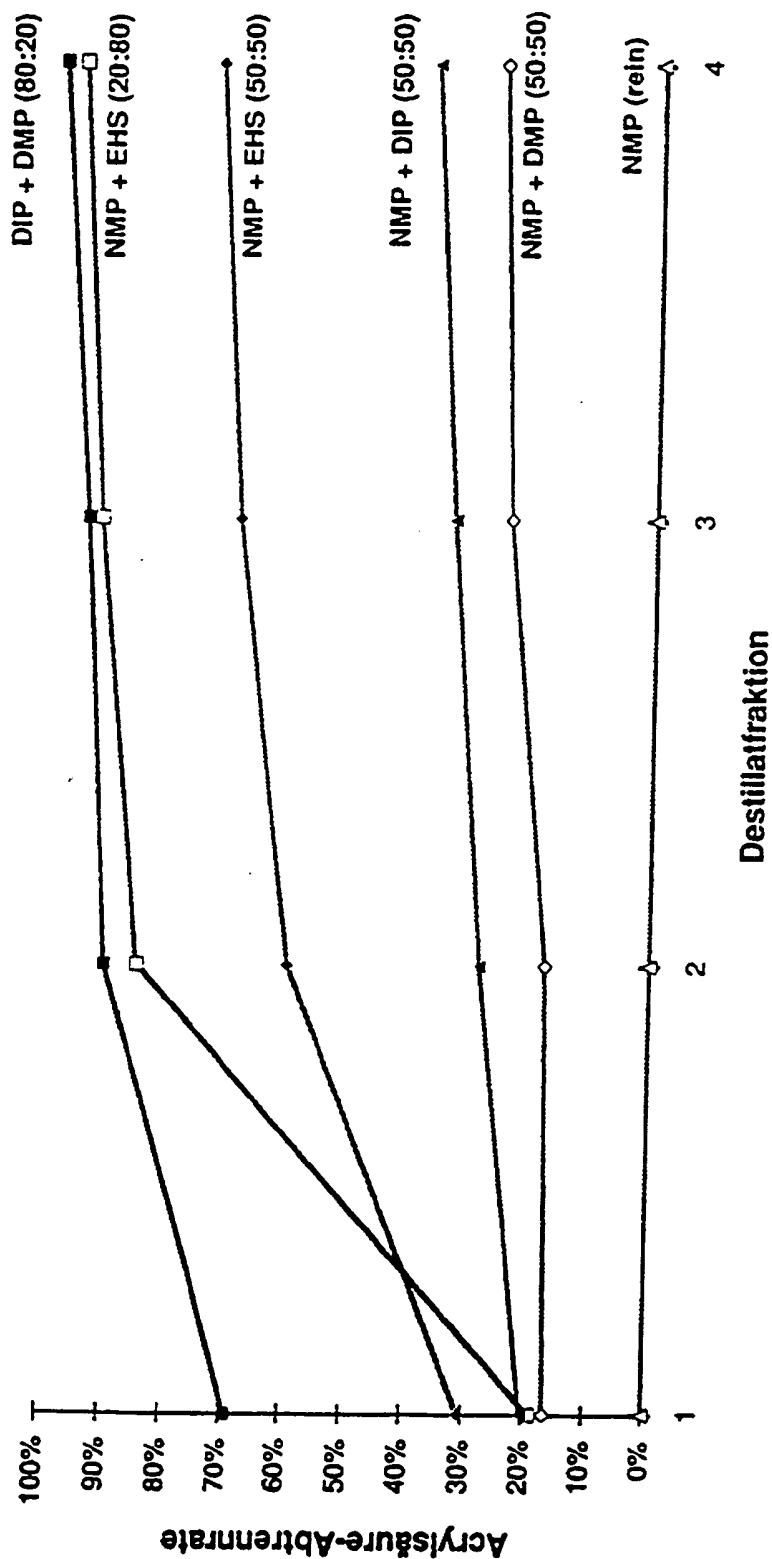


Fig. 1



Figur 2